

VIZSGÁLATOK AZ UNDECYLENSAV-METHYLESTER ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(GŐZFÁZISÚ FOLYAMATOSÜZEMŰ KÍSÉRLETEK)

Írta: KÓBOR JENŐ és PÉNZES PÁL

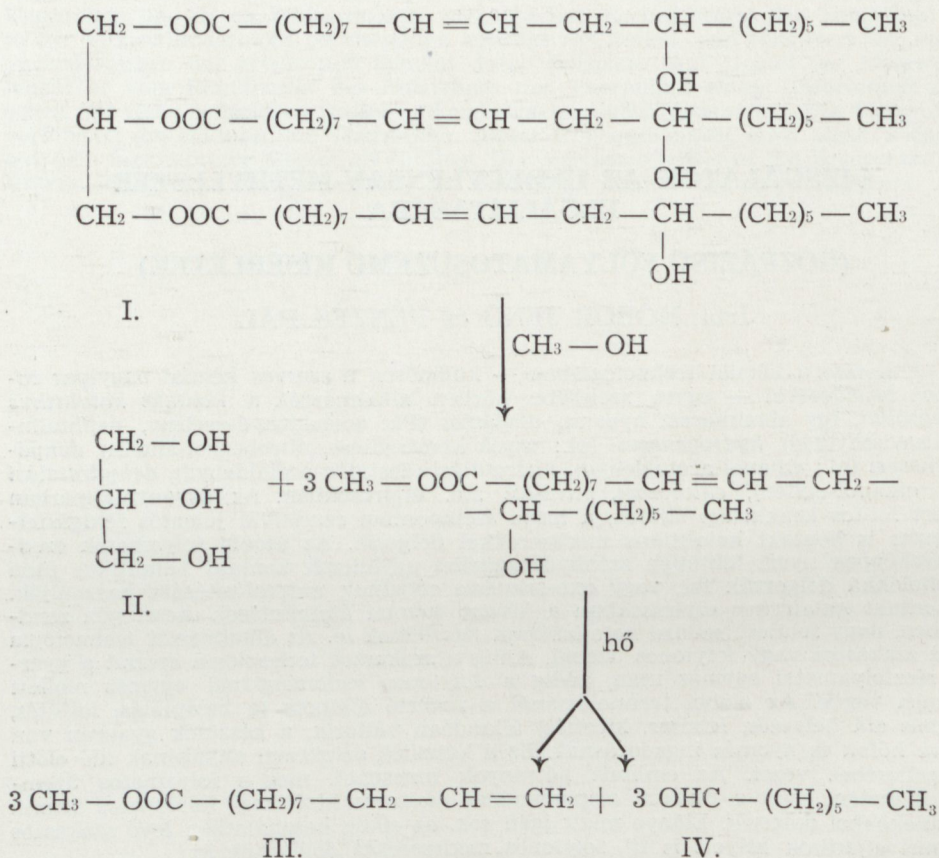
A korszerű kémiai technológiában — különösen a szerves kémiai nagyipar rohamos fejlődésével — egyre szélesebb körben alkalmazzák a *kontakt katalitikus eljárásokat*. Így alkalmazást nyer az *oxidáció* (pl.: acetaldehyd-ecetsav, naphtalin-phtalsavanhydrid), *hydrogenezési* (pl.: zsírok keményítése, nitrobenzol-analin), *dehydrogenezési* (pl.: ethanol-acetaldehyd), *hydratálási* (acetylén-acetaldehyd), *dehydratálási* (pl.: ethanol-etylen), *chlorozási*, *nitrálási* stb. eljárásokban. Az ásványolajiparban ismert fontos krakkolási eljárás, a hazai szempontból rendkívül jelentős földgázfeldolgozás is kontakt katalitikus módszerekkel dolgozik. Az utóbbi folyamatok eredményeképpen nyert telítetlen szénhidrogéneket ugyancsak kontakt katalitikus úton alkoholokká dolgozzák fel, vagy oxo-szintézis céljainak megvalósítására használják. A kontakt katalitikus eljárásokban a kívánt kémiai átalakulások heterogén rendszerben, nagy felületű szilárd katalizátoron játszódnak le. Az alkalmazott technológia lehet szakaszos vagy folytonos üzemű. Amíg a szakaszos technológia szerint a gyártás részfolyamatai egymás után, addig a folytonos technológiánál egymás mellett mennek végbe. Az előbbi technológiánál a reakció állapota (a betáplálás, felfűtés, nyomás alá helyezés, lehűtés, kiürítés) állandóan változik, a készülék gyakran van kitéve hőfok és nyomás ingadozásnak. Ez a készülék szerkezeti anyagának idő előtti kimerüléséhez vezet. Az említett hátrányok nincsenek meg a folyamatos üzemmenet esetén, ezért a modern alapanyagipar csaknem kizárólag folyamatos üzemű készülékekkel dolgozik. Előnye miatt igen sok, az eddig használatban levő szakaszos kisipari eljárások helyett is új, folytonos módszereket dolgoznak ki.

A természetes *sphingolipoidok* szintézisével kapcsolatban vetődött fel a *lignocerinsav* előállításának kérdése. E vegyület készítéséhez szükséges *undecylensav-methylestert* kezdetben klasszikus módszerekkel, lombikban állítottuk elő, majd mikor nagyobb mennyiségű anyag feldolgozására került sor, tértünk át a *csőreaktoros* kísérletekre. A csőreaktort a *szegedi Tudomány Egyetem Szerves Kémiai Intézete* bocsátotta rendelkezésünkre.

Közleményünk elsődleges célja az, hogy megmutassa azokat a methodikai problémákat, amelyek a kísérletező előtt felmerülnek akkor, ha egy lombikméretekben viszonylag jó termeléssel lejáró kémiai reakciót nagyobb dimenziókban eredményesen reprodukálni kíván.

Az *undecylensav-methylester* előállításának egyszerű módja a ricinusolajból könnyen elkészíthető *ricinolsav-methylester* hőbontása útját követi [1]. NAMETKIN és SHAGALOVA [2] ricinusolajra számítva 25—27%-os termeléssel nyerték az *undecylensav-methylestert*. Mi is ezt az utat kö-

vetve készítettük el a vegyületet. Először a ricinusolajat (I.) átésteresítettük, majd a kapott *ricinolsav-methylestert* (II.) hőbontásnak vetettük alá, melynek eredményeként zömmel *undecylensav-methylester* (III.) és *önanthaldehyd* (IV.) keletkezik:



Technikai ricinusolajból indultunk ki, melynek átésteresítését a számított methylalkohol négyszeresével végeztük, 70°-on. Kis mennyiségű nátriumhydrixidot használtunk katalizátornak. A reakció befejezése után, az oldatot sósavval semlegesítettük, a methylalkohol felesleget desztillációval eltávolítottuk, majd a melléktermékként képződött glycerint elválasztottuk a nyers ricinolsav-methylestertől.

A vakuumdesztillálással tisztított ricinolsav-methylester hasítását első kísérleteinkben lombikban végeztük. Anyagunkat légköri nyomáson desztillációnak vetettük alá: mintegy 10%-os termeléssel képződött *undecylensav-methylester*. A desztillátum többi részét önanthaldehyd, túlpirrolizált anyag és változatlan *undecylensav-methylester* tette ki, a lombikban pedig tekintélyes mennyiségben kátrányos anyag maradt vissza. A rossz kitermelés oka, többek között az volt, hogy anyagunk hosszú ideig volt magas hőmérséklet hatásának kitéve, melynek következményeképpen egyrészt túlpirrolizálódás következett be, másrészt polikondenzációs mellékfolyamatok mentek végbe [3]. Növelni tudtuk az *undecylensav-methylester* termelést vákuum alkalmazásával, 50—100 Hg-mm nyomáson és 250—300 C° hőmérsékleten a termelés 15%-ra emelkedett. Nagy felületű hőátadó anyagot alkalmazva sikerült lombikban az *undecylensav-methylester* kinyerést egyszerűen hőbontással 26—28%-ra felemelni. Ez megfelel az irodalomban közölt termelésnek.

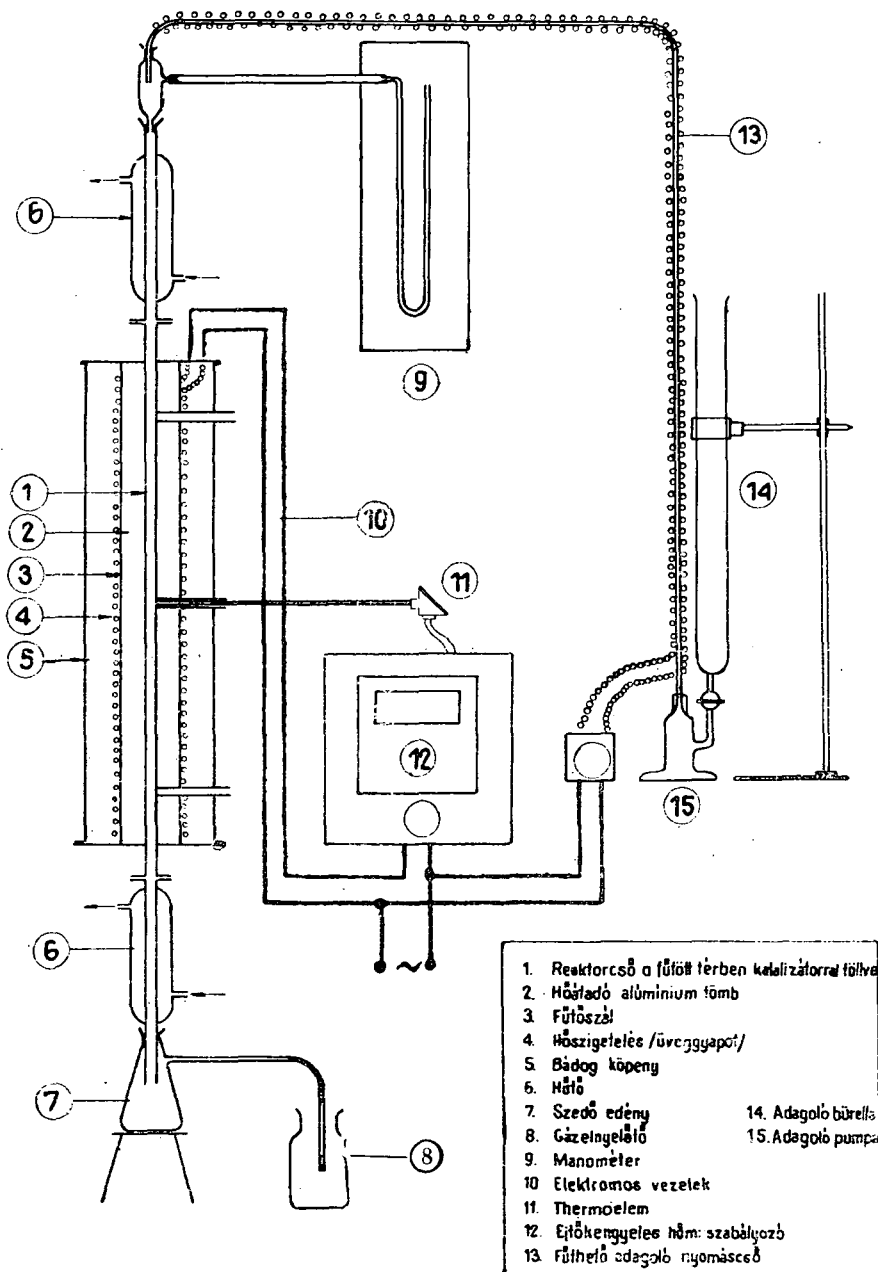
Fenti módszerek azonban nem alkalmasak az *undecylensav-methylester* nagyobb mennyiségben való előállítására, azért a folytonos üzemű *csőreaktorokban* végzett hőbontásra térünk át. Első kísérleteinket egy 1,6 l katalizátor térfogatú, külön elpárologtató edénnyel ellátott reaktorban végeztük 500 C°-on, 400 g/óra áthaladási sebességgel. 17—18%-os termeléssel kaptunk *undecylensav-methylestert*. Ez a reaktor eredetileg dehidratációs célokat szolgált, így konstrukciója nem felelt meg tökéletesen hőbontási célokra. Az alkalmazott elpárologtató edényben ugyanis anyaguk jelentős része tönkrement. Új készüléket szerkesztettünk, mely a régivel szemben több előnnyel rendelkezett. Térfogata mindössze 200 ml volt, így lehetőség nyílt arra, hogy ugyanannyi anyagmennyiséggel több kísérletet végezhesünk. Ez lényeges szempont, mert a kiindulási vegyületek elkészítése sok időt igényelnek.

A reaktorcső (1) töltete jelen esetben valamilyen nagy felületű hőátadó anyag, pl. horzsakő, vasszivacs, alumínium-gríz. Tapasztalat szerint ezek minősége a hőbontási reakciót nem befolyásolja. Az alumínium-gríz alkalmazásának hátránya az, hogy magas hőfokon (500 C° felett) végzett termolízis esetén lokális túlmelegedés következtében megolvad és így dugulást idéz elő. A hőátadó (2) alumínium-tömb vashengerben van, így szerepét megolvadása esetén is változatlanul be tudja tölteni. A vashengerre kívülről samottgyönggyel szigetelt fűtőszál (3) van tekercselve. Hőszigetelő (4, 5) anyagként üveggyapotot, ill. salakgyapotot alkalmazva, a hőszugárzási veszteség minimálisra csökkenthető. A reaktorcső felső és alsó végéhez vas Liebig-hűtőt (6) szerelünk, mely a reakciótermékek kondenzációját biztosítja. Szobahőmérsékleten szilárd anyag esetén (pl. ricinelaidsav-methylester), a felső hűtőt nem kapcsoljuk be, mivel hűtés esetén, az anyag a reaktortérbe jutás előtt bedermed és a hűtő eldugul. A reakció során keletkezett gáznemű termékeket gázelnyeletőben fogjuk fel (7, 8). Kísérleteinkben arra törekedtünk, hogy a körülményeket (hőfok, áthaladási sebesség) olyanra állítsuk be, hogy minél kevesebb füstszerű termék (túlpirrolizált anyag) képződjön. A pirrolízis során esetleg kátrányos termékek képződhetnek, melyek a reaktorcső eldugulását okozhatják. Ilyenkor a reaktorban uralkodó nyomás megnövekszik, amelyre a manométer (9) állásából következtethetünk. Ha a nyomáskülönbség 100 Hg mm fölé emelkedik, az anyag adagolását beszüntetjük, bőséges mennyiségű levegőt szívatunk át a készüléken a kátrányos termékek elégetése végett. A hőmérséklet mérését termo-elemmel (11) végezzük, míg a reakció hőmérsékletét ejtőkengyeles hőmérsékletszabályozóval (12) tartjuk állandó értéken. Az adagoló vezetékét (13), valamint a szivattyút (14) esetenként (pl. ricinelaidsav-methylester esetében) fűteni kell, mivel a trans-vegyület már szobahőfokon megdermed.

Az új készülék beváltotta a hozzáfűzött reményeket. Több kísérlet eredményeképpen reprodukálható módon 27—29%-os *undecylensav-methylester* termelést értünk el 350 C°-on 84 ml/óra áthaladási sebességgel.

Magas hőmérsékleten az olefinek katalitikus izomerizációja ismert jelenség [4]. Egyrészt ezen kérdés vizsgálatára, másrészt azért, hogy a térkémi viszonyoknak a termolízisre gyakorolt hatására ismereteket nyerjünk, kísérleteket végeztünk a ricinolsav-methylesterrel térizomer

CSŐREAKTOR UNDECILÉNSAV-METILÉSZTER ELŐÁLLÍTÁSÁRA



ricinelaidinsav-methylesterrel is. Ha a vegyület bomlásponjtján végezzük a hőbontást (300 C°-on 120 ml/óra áthaladási sebesség mellett) 25 %-os termeléssel képződik undecylensav-methylester. A molekula térkémi viszonyaiból folyó sajátságok megismerése céljából mindkét izomérrel további hőbontási kísérleteket végzünk egyrészt eltérő, másrészt azonos parameterek mellett.

Kísérleteink folyamán vizsgáltuk a melléktermékként keletkező *önanthol* mennyiségét is. Adataink szerint a *cis*-vegyületből 22—24%-ban képződött *önanathol*, az irodalmi 17—18%-os termeléssel szemben.

Összefoglalásképpen megállapíthatjuk azt, hogy a *csőreaktorban végzett hőbontással a lombikban elért eredmények reprodukálhatók, illetőleg javíthatók*. További kísérleteink arra irányulnak, hogy megkeressük azokat az optimális körülményeket (hőmérséklet, áthaladási sebesség), melyen az *undecylensav-methylester* termelése jobban megközelíti az elméleti értéket.

IRODALOM

- [1] Ad. Grün und Th. Wirth: Ber. 55, 2208.
- [2] S. S. Nametkin—R. Yu. Shagalova: Sintezy Dushistyykh Veshchestv, Sbornik Statei. 1939, 261—71.
- [3] J. Ross, A. I. Gebhart and J. F. Gerech: J. Am. Chem. Soc. 67, 1275 (1945).
- [4] P. Panjutin: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60. 1—6. Moskau. Wiss. chem. Inst,

ИЗУЧЕНИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УНДЕЦИЛЕНА-МЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Е. Кобор и П. Пензеш

В своей статье авторы указывают в первую очередь на те методические проблемы, которые возникают в связи с репродукцией в больших димензиях химической реакции, проведенной в размере горлянки. В целях изготовления ундецилена-метилового эфира они делали попытки с рицинолевой кислотой — метиловым эфиром и рицинолевой кислотой — метиловым эфиром изомерии положения. Они получили ундецилен-метиловый эфир с расколом, приведенным в трубчатом реакторе, со скоростями прохождения на 350 Ц° 84 мл/ч (рицинолевая кислота — метиловый эфир) с 27—29% производством.

EXPERIMENTE ZUR HERSTELLUNG VON UNDECYLENSÄURE-METHYLESTER.

Von

J. KÓBOR und P. PÉNZES

In ihrer Mitteilung weisen die Verfasser in erster Linie auf jene, die Methode betreffenden Probleme hin, welche auftauchen, wenn in Destillierkolben ausgeführte chemische Reaktionen in grösseren Dimensionen reproduziert werden sollen. Zwecks Herstellung von Undecylensäure-Methylester haben sie Pyrolyse-Experimente mit Ricinolsäure-Methylester und dem raumisomeren Ricinelaidinsäure-Methylester gemacht. Durch in einem Reaktor (Rohröfen) ausgeführte Spaltung bei 359 C° haben sie mit 84 ml/Stunden Durchlaufgeschwindigkeit (auf Ricinolsäure-Methylester gerechnet) bei 27—29 %-iger Produktion Undecylensäure-Methylester gewonnen.